


ROOM TEMPERATURE CURABLE ORGANOPOLYSILOXANE COMPOSITION

Patent number: JP3203960
Publication date: 1991-09-05
Inventor: ARAI MASATOSHI; KIMURA TSUNEO; INOUE YOSHIO
Applicant: SHINETSU CHEMICAL CO
Classification:
- international: C08K5/5465; C08K5/00; (IPC1-7): C08K3/26; C08K5/54; C08K5/57; C08L83/06
- european: C08K5/5465
Application number: JP19890343431 19891228
Priority number(s): JP19890343431 19891228

Also published as:

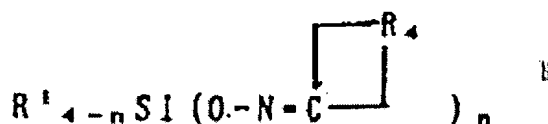
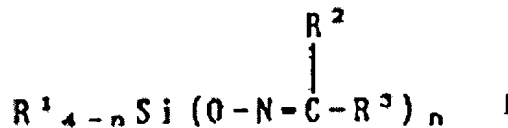
 US5086107 (A)

Report a data error he

Abstract of JP3203960

PURPOSE: To obtain the title composition having excellent engine oil resistance and gear oil resistance, excellent storage properties before curing and suitable for FIPG seal material for car, etc., by blending a specific diorganopolysiloxane with a specific iminoxysilane or partially hydrolyzed material thereof at a specific ratio.

CONSTITUTION: The objective composition obtained by blending (A) 100 pts.wt. diorganopolysiloxane having both ends of molecular chain blocked with hydroxyl groups with (B) 1-50 pts.wt., preferably 1-30 pts.wt. iminoxysilane expressed by formula I or formula II [R<1> is (substituted) monovalent hydrocarbon; R<2> and R<3> are H or (substituted) monovalent hydrocarbon; R<4> is (substituted) divalent hydrocarbon; n is 3 or 4] or partially hydrolyzed material thereof, (C) 0.01-10 pts.wt., preferably 0.1-1 pts.wt. organotin based compound (e.g. dibutyltin acetate) and (D) 1-500 pts.wt., preferably 5-100 pts.wt. basic zinc carbonate filler having 5-50wt.% zinc hydroxide content.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-203960

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)9月5日

C 08 L 83/06
C 08 K 3/28
5/54
5/57

LRZ
LRX
LRU
LRV

6791-4 J
7167-4 J
7167-4 J
7167-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物

⑯ 特 願 平1-343431

⑰ 出 願 平1(1989)12月28日

⑱ 発 明 者 荒 井 正 俊 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社
シリコン電子材料技術研究所内
⑲ 発 明 者 木 村 恒 雄 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社
シリコン電子材料技術研究所内
⑳ 発 明 者 井 上 凱 夫 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社
シリコン電子材料技術研究所内
㉑ 出 願 人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号
㉒ 代 理 人 弁理士 山本 充一 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物

2. 特許請求の範囲

1. i) 分子鎖両末端が水酸基で封鎖されたジオルガ
ノポリシロキサン 100重量部、

ii) 一般式 $R^1_{4-n}Si(O-N-C(R^2)_n)$ または

$R^1_{4-n}Si(O-N-C \begin{array}{c} R^4 \\ \diagup \quad \diagdown \end{array})_n$ (ここにR¹は同一または
異種の非置換または置換1価炭化水素、R²、R³
は水素原子あるいは同一または異種の非置換ま
たは置換1価炭化水素、R⁴は非置換または置換
2価炭化水素基、nは3または4)で示される
イミノキシランまたはその部分加水分解

1~50重量部、

iii) 有機すず系化合物 0.01~10重量部、

iv) 水酸化亜鉛の含有量が5~50重量%である塩
基性炭酸亜鉛充填剤 1~500重量部、

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は室温硬化性オルガノポリシロキサン組
成物、特にエンジンオイル、ギヤオイルに触れ
てもそのゴム物性、接着性が低下せず、しかも硬
化前の保存性にすぐれていることから、自動車用
のFIPGシール材として有用とされる室温硬化性オ
ルガノポリシロキサン組成物に関するものであ
る。

(従来の技術)

自動車のエンジン周辺のシールについては、従
来からコルク、各種有機ゴム、アスベストなどで
作られた耐油性のガスケット、パッキング材など
が使用されているが、これらには在庫管理や工程
管理が煩雑であるという不利があり、さらにはそ
のシール性能にも信頼性がないという欠点があっ
た。

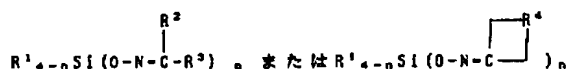
(発明が解決しようとする課題)

そのため、この種の用途には室温硬化性のシリコンゴムを利用したFIPG方式 (Formed In Place Gaskets) が採用されるようになり、これは作業性、密閉性、耐熱性の面で高い評価が得られている。

そして、このFIPG材料については耐油性向上剤として酸化亜鉛、炭酸亜鉛、酸化マグネシウム、炭酸カルシウムなどが使用されているが、塩基性炭酸亜鉛を用いたものはエンジンオイル、ギヤオイルなどに触れたときのゴム物性の劣化は少ないものの、保存性がわるいという不利があった。

(課題を解決するための手段)

本発明はこのような不利を解決した室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物に関するもので、これは1) 分子鎖両末端が水酸基で封鎖されたジオルガノポリシロキサン100重量部、2) 一般式



(ここにR¹は同一または異種の非置換または置換1価炭化水素基、R²、R³は水素原子あるいは同一

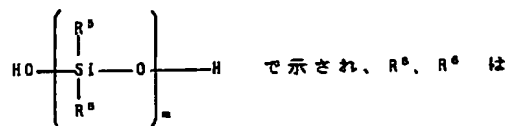
以下にこれをさらに詳述する。

(作用)

本発明は自動車用FIPGシール材として使用される室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物に関するものであり、充填剤として水酸化亜鉛を5～50重量%含有する塩基性炭酸亜鉛を使用するものである。

本発明の組成物を構成する1)成分としてのジオルガノポリシロキサン、2)成分としてのイミノキシランまたはその加水分解物はいずれも室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物の構成成分としては公知のものであり、この1)成分中の水酸基と2)成分中のイミノキシ基との縮合によりゴム状弾性体となるものである。

この1)成分としてのジオルガノポリシロキサンは分子鎖両末端が水酸基で封鎖された一般式



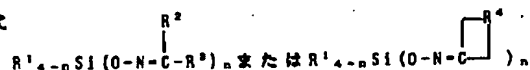
メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基など

または異種の非置換または置換1価炭化水素基、R⁴は非置換または置換2価炭化水素基、nは3または4)で示されるイミノキシランまたはその部分加水分解物1～50重量部、3)有機すず系化合物0.01～10重量部、4)水酸化亜鉛の含有量が5～500重量部%である塩基性炭酸亜鉛充填剤1～500重量部よりなることを特徴とするものである。

すなわち、本発明者らは特に自動車用FIPGシール材として使用される室温硬化性シリコンゴム組成物に耐油性向上剤として塩基性炭酸亜鉛を用いた場合の保存安定性低下原因について種々検討した結果、これは一般に市販されている塩基性炭酸亜鉛には不純物として水酸化亜鉛が含まれており、この含有量によって保存性の変化することを見出すと共に、この塩基性炭酸亜鉛を水酸化亜鉛を5～50重量%含有するものとすれば耐油性もよく、保存安定性のよいFIPG用の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物を得ることができることを確認して本発明を完成させた。

のアルキル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、ビニル基、アリル基などのアルケニル基、フェニル基、トリル基などのアリール基、またはこれらの基の炭素原子に結合している水素原子の一部または全部をハロゲン原子、シアノ基などで置換したクロロメチル基、トリフルオロプロピル基、シアノエチル基などから選択される同一または異種の非置換または置換一価炭化水素基で炭素数1～10のもの、特に炭素数1～6のものが好適とされるが、nはこのジオルガノポリシロキサンの25℃における粘度が25～500,000 cSの範囲好ましくは1,000～100,000 cSの範囲となるような数で、好ましくは10以上の整数とされるものである。

また、この2)成分としてのイミノキシランまたはその部分加水分解物は上記した1)成分に対して架橋剤として作用するもので、このものは一般式



で示され、このR¹は上記したR⁵、R⁶と同様の同

—または異種の非置換または置換一価炭化水素基、 R^1 、 R^2 は水素原子あるいはこの R^1 と同様の同一または異種の非置換または置換一価炭化水素基、 R^3 はメチレン基、エチレン基、プロピレン基などのような非置換または置換の二価炭化水素基で好ましくは炭素数8以下のものとされるが、 n は3または4であるものとされる。このシランとしてはメチルトリ(ブタノキシム)シラン、ビニル(ブタノキシム)シラン、フェニルトリ(ブタノキシム)シラン、プロピルトリ(ブタノキシム)シラン、テトラ(ブタノキシム)シラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピル(ブタノキシム)シラン、3-クロロプロピル(ブタノキシム)シラン、メチルトリ(プロパノキシム)シラン、メチルトリ(ペンタノキシム)シラン、メチルトリ(イソペンタノキシム)シラン、ビニルトリ(シクロヘキサノキシム)シラン、ビニルトリ(シクロペンタノキシム)シラン、メチルトリ(シクロヘキサノキシム)シランならびにその部分加水分解物などが例示されるが、これらは該当

が、反応性、取り扱いの容易さからはアルキルすずエステルとすることが望ましい。なお、このものの配合量は上記した4)成分としてのジオルガノポリシロキサン100重量部に対して0.01重量部未満ではこの組成物を空气中に曝したときにタックフリーの皮膜形成に長時間を要するし、その内部硬化性がわるくなり、10重量部を超えた量とすると皮膜形成時間が数秒間と極めて短くなって作業性が劣るようになるほか、得られる硬化物の耐熱性が低下するので、0.01~10重量部とする必要があるが、この好ましい範囲は0.1~1重量部とされる。

また、本発明の組成物を構成する2)成分としての塩基性炭酸亜鉛はこの組成物の硬化後の耐エンジンオイル性、耐ギヤオイル性向上剤として作用する充填剤とされるものであるが、この塩基性炭酸亜鉛はこれに不純物として含有されている水酸化亜鉛の含有量が大きな意味をもっており、この水酸化亜鉛が塩基性炭酸亜鉛に50%より多く存在するとこの組成物の保存安定性が著しく劣るもの

とする各種オキシムとハロゲン化シランとをトリエチルアミン、ジメチルアニリンなどの有機アミンまたは金属ナトリウムなどを酸受容体として脱塩酸反応させることによって得ることができる。なお、この4)成分の配合量は上記した4)成分としてのジオルガノポリシロキサン100重量部に対し1重量部未満ではこの組成物製造時あるいは保存中にゲル化を起したり、得られる弾性体が目的とする物性を示さなくなるし、50重量部を超えた量とするとこの組成物の硬化時の収縮率が大きくなり、この硬化物の弾性も低下するので、1~50重量部の範囲とする必要があるが、好ましくは1~30重量部の範囲とされる。

つぎに本発明の組成物を構成する4)成分としての有機すず系化合物は本発明の組成物において硬化触媒として作用するものであり、これにはジブチルすずアセテート、ジブチルすずジラウレート、ジブチルすずジオクテートなどのようなアルキルすずエステル化合物、ハロゲン化すず化合物、すずオルソエステル化合物などが例示される

となり、これが5重量%未満ではその理由は不明であるが、塩基性炭酸亜鉛を添加したことによってもたらされる耐エンジンオイル性、耐ギヤオイル性がわるくなって耐油性に劣るものとなるので、これは水酸化亜鉛を5~50重量%含有するものとする必要があるとされるが、この好ましい範囲は10~30重量%とされる。なお、この塩基性炭酸亜鉛充填剤の配合量は上記した4)成分としてのジオルガノポリシロキサン100重量部に対して1重量部未満では本発明の組成物に対する耐エンジンオイル性、耐ギヤオイル性向上剤としての作用が少なく、500重量部を超えた量とする本発明の組成物を硬化させて得る弾性体が充分なゴム物性を示さなくなるので、1~500重量部の範囲とする必要があるが、この好ましい範囲は5~100重量部とされる。

本発明の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物は前記した4)、4)、4)、2)成分の所定量を乾燥雰囲気中に均一に混合することによって一液型のものとして得ることができ、このものはこれを

空气中に曝露すると空气中的湿分によって架橋反応が進行してゴム弾性体に硬化する。

しかし、この組成物の製造に当っては、これに酸化亜鉛、酸化マグネシウム、炭酸カルシウムなどの耐油性向上充填剤や、煙霧質シリカ、沈降性シリカ、二酸化チタン、酸化アルミニウム、石英粉末、タルクおよびベントナイトなどの補強剤、アスベスト、ガラス繊維、有機繊維などの繊維質充填剤、メタクリル酸カリウムなどの耐油性向上剤、顔料、染料などの着色剤、ベンガラおよび酸化セリウムなどの耐熱性向上剤、耐寒性向上剤、ポリエーテルなどのチクソトロピー剤、脱水剤、防錆剤、γ-アミノプロピルトリエトキシシランなどの接着性向上剤、トリオルガノシロキサン単位およびSiO₂単位よりなる網状ポリシロキサンなどの耐油接着性向上剤などを添加してもよく、これらは必要に応じその所定量を添加すればよい。

(実施例)

つぎに本発明の実施例、比較例をあげるが、例中の部は重量部を、また粘度は25℃での測定値を

示したものである。

実施例1～2、比較例1～2

分子鎖両末端が水酸基で封鎖された、粘度が5,200cSのジメチルポリシロキサン35部に、ビニルトリブタノキシムシラン9.0部、ジブチルすずオクトエート0.2部、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン1.0部、トリメチルクロロシランとテトラクロロシランとの共加水分解物8.0部、水酸化亜鉛の含有量が57重量%、27重量%、12重量%、0重量%である4種の塩基性炭酸亜鉛45部および煙霧質シリカ12部を無水の状態で混合して試料I～IVを作った。

ついでこれらの試料から作られた弾性体の耐油性確認のために、これらの試料から厚さ2mmのシートを作り、20℃、50%RHの雰囲気下に7日間放置してゴム弾性体とし、これを120℃に保持したギヤオイル・7.5W-90の中に240時間浸漬後のゴム物性をしらべたところ、第1表に示したとおりの結果が得られた。

また、この弾性体の耐油接着性を確認するため

に、予じめその表面をサンドペーパーで磨いた100×25×1mmのJIS-H-4,000のアルミニウム板2の一端上面に25×10mmの面積でシール材3を塗布し、この塗布面を挟んだ位置に厚さ1mmのテフロン板4をスペーサーとして載置したのち、この上に上記と同様のアルミニウム板1を重ね、これに500gの重錘5を載せるようにした第1図に示した接着性試験装置を作り、このシール材3として上記で得た試料I～IVを用いた装置を20℃、50%RHの雰囲気下に96時間放置してこの塗布面を硬化させ、ついでこれを120℃に保持したギヤオイル・7.5W-90の中に240時間浸漬後の剪断接着力を測定したところ、第1表に併記したとおりの結果が得られた。

つぎにこの試料の保存性を確認するために、これらの試料を未硬化状態のまま無水条件で70℃に12時間、144時間および240時間保持したのち、これから厚さ2mmのシートを作り、20℃、50%RHの雰囲気下に7日間放置してゴム弾性体とし、そのゴム物性をしらべたところ、第1表に併記したとおりの結果が得られた。

表 1 表

項目	No. 組成物 No.	比較例 1	実施例 1	実施例 2	比較例 2
		I	II	III	IV
塩基性炭酸亜鉛中に含有されて いる水酸化亜鉛の重量%		57	27	12	0
初期 物性	硬 度 (JIS-A)	55	56	52	54
	引張り強さ (kgf/cm ²)	35	31	35	33
	伸び率 (%)	250	270	380	270
	アルミ剪断接着力 (kgf/cm ²)	15	14	12	10
120℃の 7.5W-90 240時間 投湯後	硬 度 (JIS-A)	38	32	37	測定
	引張り強さ (kgf/cm ²)	15	12	13	
	伸び率 (%)	150	80	100	
	アルミ剪断接着力 (kgf/cm ²)	16	9	10	不規
70℃ 72時間 保存後	硬 度 (JIS-A)	46	48	47	48
	引張り強さ (kgf/cm ²)	21	32	26	37
	伸び率 (%)	150	210	260	270
70℃ 144時間 保存後	硬 度 (JIS-A)	38	49	47	47
	引張り強さ (kgf/cm ²)	5	25	19	32
	伸び率 (%)	100	150	240	220
70℃ 240時間 保存後	硬 度 (JIS-A)	測定	43	42	42
	引張り強さ (kgf/cm ²)	不規	18	11	27
	伸び率 (%)		130	180	200

したがって、この結果から塩基性炭酸亜鉛中に水酸化亜鉛が50重量%を超える57重量%も含まれているとこの組成物の保存安定性が著しく劣るようになること、またこの水酸化亜鉛が全く含まれていないものでは十分な耐油性が得られないこと、それ故にこの塩基性炭酸亜鉛はある程度水酸化亜鉛を含有するものとすべきであることが確認された。

(発明の効果)

本発明は室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物、特にFIPGシール材として有用とされる室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物に関するもので、これはイ)成分鎖両末端が水酸基で封鎖されたジオルガノポリシロキサン、ロ)イミノキシランまたはその部分加水分解、ハ)有機すず化合物、ヘ)水酸化亜鉛の含有量が0.1～50重量%である塩基性炭酸亜鉛充填剤とからなるものであるが、この組成物を室温で硬化して得られる弾性体は充填剤が水酸化亜鉛を含有する塩基性炭酸亜鉛とされていることから耐エンジンオイル性、耐ガ

ャオイル性にすぐれているし、硬化前の保存性にすぐれているので、自動車用FIPGシール材として有用とされるほか、これはまた建設工業、電気工業、電子工業用の機器で潤滑油を用いる部位へのシール材として有利に使用することができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は弾性体の剪断接着力測定装置の斜視図を示したものである。

1. 2・・・被着アルミニウム板

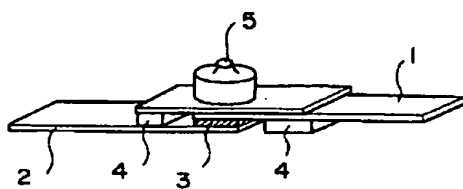
3・・・シール材

4・・・スペーサー 5・・・重錘

特許出願人 信越化学工業株式会社

代理人・弁理士 山 本 亮 一

〃 〃 荒 井 鐘 司



第 1 図

平成 4. 2. 17 発行

手続補正書

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

平成 1 年特許願第 343431 号 (特開平 3-203960 号, 平成 3 年 9 月 5 日 発行 公開特許公報 3-2040 号掲載) については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 3 (3)

平成 3 年 1 0 月 2 1 日

特許庁長官 深沢 亘 殿

Int. Cl. ¹	識別記号	庁内整理番号
C08L 83/06	LRZ	6939-4J
C08K 3/26	LRX	7167-4J
5/54	LRU	7167-4J
5/57	LRV	7167-4J

1. 事件の表示

平成 1 年特許願第 3 4 3 4 3 1 号

2. 発明の名称

室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区大塚 二丁目 6 番 1 号

名称 (206) 信理化学工業株式会社

代表取締役 千原 隆夫

4. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄

及び発明の詳細な説明の欄

特許

5. 補正の内容

(1) 本願の「特許請求の範囲」を別紙の通りに補正する。

(2) 明細書第4頁第6行目の「500重量部%」を「50重量%」と補正する。

(3) 明細書第7頁第8~9行目の「ビニル(ブタノキシム)シラン」を「ビニルトリ(ブタノキシム)シラン」と補正する。

(4) 明細書第7頁第12~14行目の「3,3,3-トリフルオロプロピル(ブタノキシム)シラン、3-クロロプロピル(ブタノキシム)シラン」を「3,3,3-トリフルオロプロピルトリ(ブタノキシム)シラン、3-クロロプロピルトリ(ブタノキシム)シラン」と補正する。

(5) 明細書第9頁第19行目の「50%」を「50重量%」と補正する。

(6) 明細書第15頁第2行目の「57重量」を「57重量%」と補正する。

以上

特許請求の範囲

1. 1) 分子鎖両末端が水酸基で封鎖されたジオルガノポリシロキサン 100 重量部、

2) 一般式 $R^1_{4-n}Si(O-N=C-R^2)_n$ または

$R^1_{4-n}Si(O-N=C \begin{array}{c} \diagup R^4 \\ \diagdown \end{array})_n$ (ここに R^1 は同一または異種の非置換または置換 1 価炭化水素基、 R^2 , R^3 は水素原子あるいは同一または異種の非置換または置換 1 価炭化水素基、 R^4 は非置換または 2 価炭化水素基、 n は 3 または 4) で示されるイミノキシランまたはその部分加水分解物 1~50 重量部、

3) 有機すず系化合物 0.01~10 重量部、

4) 水酸化亜鉛の含有量が 5~50 重量% である

塩基性炭酸亜鉛充填剤 1~500 重量部、

とからなることを特徴とする室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.